

3  
MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JC927 U.S. PTO  
09/689817  
10/13/00

(11)Publication number: 08064200

(43)Date of publication of application: 08.03.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number: 06220892

(71)Applicant:

RICOH CO LTD

(22)Date of filing: 23.08.1994

(72)Inventor:

FUJII TOSHISHIGE

OSAWA TOSHIYUKI

KATAGIRI NOBUO

KAHATA TOSHIYUKI

(54) ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY USING THIS ELECTRODE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an electrode with high flexibility and high adhesion with a substrate by containing a plasticizer in a polymer material in the electrode having the polymer material conducting at least one kind of electrochemical oxidation/reduction reaction.

**CONSTITUTION:** In an electrode for a battery having a material conducting at least one kind of electrochemical oxidation/reduction reaction (an active material 1), a plasticizer is contained in the active material 1. The kind of the plasticizer is not limited as far as it can plasticize the active material. However, in order that the plasticizer is left in the active material 1 in a drying process and the function to increase the adhesion with a substrate is sufficiently realized, a solvent having a boiling point of 200° C or higher and a vapor pressure of 5mm Hg or less (at 85° C) is preferable. As the solvent, it is preferable that the solvent is easily oxidized/reduced by electrode reaction, does not adversely affect the battery performance even if dissolved in an electrolyte, and soluble in an electrolyte salt. As the solvent, dibutyl phthalate, di-n-octyl phthalate and the like are used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

---

**MENU**

**SEARCH**

**INDEX**

**DETAIL**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 6 4 2 0 0

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 3 月 8 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01M 4/02

10/40

識別記号

A

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 2 2 0 8 9 2

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 8 月 2 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 6 7 4 7

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 発明者 藤井 俊茂

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 片桐 伸夫

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用電極および該電極を有する二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高強度でフレキシブル、かつ高エネルギー密度の二次電池および該電池に使用し、その目的を達成することのできる電極の提供。

【構成】 少なくとも 1 種類の電気化学的に酸化還元反応を示す高分子材料を有する電池用電極において、前記高分子材料が可塑剤を含有するものであることを特徴とする二次電池用電極および該二次電池用電極を正極として使用した二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種類の電気化学的に酸化還元反応を示す高分子材料を有する電池用電極において、前記高分子材料が可塑剤を含有するものであることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 2】 請求項 1 記載の二次電池用電極において、高分子材料のマトリックス中に少なくとも一種の粒子状無機活物質が均質に分散されていることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の二次電池用電極において可塑剤が高分子材料を可塑化することができ、かつ電極反応によって容易に酸化還元を受け難いものであることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 4】 請求項 3 記載の二次電池用電極において、可塑剤が沸点 200℃ 以上、蒸気圧 5 mmHg (85℃) 以下である有機溶媒であることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 5】 請求項 3 または 4 記載の二次電池用電極において、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジ n-オクチル (DnOP)、フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DOP)、アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル) (DOA)、セバシン酸ジ (2-エチルヘキシル) (DOS) およびセバシン酸ジブチルよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の可塑剤であることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 6】 請求項 1, 2, 3, 4 または 5 記載の二次電池用電極において、可塑剤の含有量が活物質 (1) に対し 0.1 ~ 5 重量% であることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 7】 請求項 1, 2, 3, 4, 5 または 6 記載の二次電池用電極を正極として使用したことを特徴とする二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は高強度でフレキシブル、かつ高エネルギー密度の二次電池および該電池に使用する電極に関する。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】 リチウムイオンが正極と負極の間を行き来することを基本とする二次電池（以下リチウム二次電池と略記する）は、鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池より単純な構成で良い上に、理論上最も高い起電力を持つから極めて注目されている。そして、1970 年代には金属リチウムを負極活物質として二硫化チタンを正極活物質とする二次電池が、1987 年には前記二次電池の正極活物質を二硫化モリブデンに変えた二次電池が市販されるまでに開発が進んでいる。また、1987 年には金属リチウムを負極活物質としポリアニリンを正極活物質とする二次電池が実用化され、このほかにも導電性ポリマーを電極とするリチウム二次電

池の開発が進んでいる。しかし、現在発表されている試作電池はリチウム二次電池の能力を十分に生かしているとは言えず、この主因の一つは電極性能が悪いため、と考えられている。リチウム二次電池に使用される正極活物質としては、チタン、モリブデン、ニオブ、クロム、マンガン、バナジウム、コバルト等のカルコゲン化合物のほか、ポリアニリンやポリピロール等の導電性有機高分子化合物等が検討されている。しかし、前記のカルコゲン化合物を正極にすると、充・放電の際の電極反応時にカオチンの電極内拡散速度が遅く、そのため急速充・放電がむずかしい上に過放電では可逆性が悪い難点もある。また、無機活物質を電極にする場合は成型に結着剤を使用するが、一般に使われているテフロン粉末等を結着剤にする場合は、加圧・加熱成形法で十分に機械的強度が大きい電極を得るのがむずかしい。

【0003】 電極形成用の結着剤には、電解液に不溶な上に均一溶融が困難な高融点微粉末状の結着剤を使用するのが望ましく、一般にポリエチレンやテフロン等のポリオレフィン系高分子の微粉末が使われている。そして、無機活物質微粒子は結着剤微粉末と良く混合して加熱・加圧すると固定されるが、リチウム二次電池の充・放電では活物質結晶中へのリチウムカチオンの挿入・放出が繰り返されるから、活物質としての能力を持たない前記結着剤がリチウムカチオンの挿入・放出効率を下げる上に、電極単位容量あたりのエネルギー効率の低下も招くことになる。

【0004】 リチウム二次電池の電極活物質に使用される導電性高分子は、成形や加工面でプラスチックの利点を生かすことができる上に、これを電極活物質とした二次電池では 100% の放電をくり返しても高いサイクル特性を示すことができる。しかし、導電性高分子を電極活物質にした二次電池では、活物質の密度が小さいために体積エネルギー密度が低下するような問題がある。一方、導電性高分子にアニオンを可逆的に挿入・放出させ、この電極反応で二次電池を形成させることも試みられているが、この場合は負極でカチオンの出し入れが行われるから、電解液中に該電極反応に十分に足りるだけの電解質が必要になる。また、この場合は充・放電反応に伴って電解液濃度が大きく変わるから液抵抗などの変化が大きく、充・放電反応を円滑に進めるためには過剰な電解液が必要である。そして、これらのために体積エネルギー密度の向上が困難である。

【0005】 前記の難点を排除するために、特開昭 63-102162 号公報及び特開平 5-82120 号公報には、正極を導電性高分子と無機カルコゲン化合物で形成させる方法が開示されている。しかし、これらの出願では前記二者を粉体として混合するだけで正極が形成されており、エネルギー密度を十分に高める方法とは言えない。また、特開平 2-220373 号公報には、導電性のポリアニリンを N-メチルピロリドンに溶解した塗

膜形成液を調製し、これを支持体用基板上に塗布・乾燥して多孔質膜を得、該多孔質膜を正極活物質とする二次電池が開示されている。しかし、この方法で得られる膜は無機活物質より体積あたりのエネルギー密度が低いポリアニリンを活物質としているためにエネルギー密度の大きい電極が得られず、得られた塗布膜は固くてもろいためフレキシブル性に乏しく基板との密着性も低い。

【0006】膜と基板の密着性を高める方法は従来から、いくつかの方法がある。一つは基板の表面を粗面化し、基板と密着させる方法である。しかしこの方法では、膜と基板との物理的な接着を高めるだけであるため活物質の膨張、収縮のくり返しにより徐々に剥がれが生じることは避けられなかった。二つ目は基板と膜との間に膜の組成に近いアンカー層を設けることが考えられる。しかしこの方法では膜と基板との電子の授受のために該アンカー層は導電性とする必要があり多くの制約を受ける。また厚膜のひび割れによる剥離までは解決することができない。以上のように、従来法ではエネルギー密度が高い二次電池用電極を得るのが困難であり、これが理想的二次電池の開発を阻んでいると言える。

【0007】

【目的】本発明は前記従来技術の問題点を解消し、高強度でフレキシブル、かつ高エネルギー密度の二次電池および該電池に使用し、その目的を達成することのできる電極の開発を目的とする。

【0008】

【構成】本発明は、少なくとも1種類の電気化学的に酸化還元反応を示す高分子材料〔以下、活物質(1)という〕を有する電池用電極において、前記活物質(1)が、可塑剤を含有するものであることを特徴とする二次電池用電極に関する。本発明者らは、電極作成中における乾燥工程において、前記活物質(1)に添加された可塑剤が、電極膜中に残留し基板との密着性を高めるということを発明し、本発明に到達したものである。本発明において活物質(1)に添加される可塑剤は、該活物質(1)を可塑化できるものであれば特にその種類は制限されないが、乾燥の際に該可塑剤が活物質(1)中に残留し、基板との密着性を高めるという機能を十分に発揮させるためには、沸点200℃以上で蒸気圧が5 mmHg (85℃)以下の溶媒であることが好ましい。またこれら溶媒としては、電極反応によって容易に酸化還元を受け難いこと、電解液中に溶け出しても電池性能に悪影響を及ぼさないこと、あるいは電解質塩に対して溶解性を示すこと等の特性を有するものが好ましい。前記の溶媒としては、例えばフタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DnOP)、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOP)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOA)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOS)およびセバシン酸ジブチルよりなる群から選ばれた少なくとも1種類のものが挙げられる。

本発明において採用される前記可塑剤の添加量は、使用する可塑剤の種類によっても相違するが通常前記活物質(1)に対し、0.1~5wt%の範囲が好ましい。

0.1wt%以下であると可塑剤を含有させた効果があり期待できず、逆に5wt%を越えると基板との密着性をかえって劣化させる。特に好ましくは0.2~2wt%である。また、反応性のある可塑剤、例えば電極反応によって酸化還元(反応)を受けて分解し、電池特性に悪影響を及ぼすような可塑剤は、0.5wt%を越えると該電極を使用した電池のサイクル寿命を大きく低下させるので0.3wt%以下が好ましい。

【0009】本発明の電極形成に使用される活物質

(1)は、少なくともその一部が電気化学的に酸化還元性を示し電極活物質としての能力を持つと共に、電解液に不溶で高分子同士が結着できる材料である。また、この高分子が導電性高分子の場合は無機活物質を配合すると、該無機活物質が該高分子に包括され、無機活物質周辺の全部が導電性を持つようになるから、電極材料としては極めて好ましい。電極形成に使用される前記の活物質(1)を具体的に示すと、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の導電性高分子；ポリジフェニルベンジジン、ポリビニルカルバゾール、ポリトリフェニルアミンなどのRedox活性導電性高分子；等が挙げられる。また、導電性や電気化学特性等のない従来の電極形成用結着剤、例えばテフロンやポリエチレンなどを前記高分子と併用しても良い。しかし、この量が過大では高分子の電気的特性が発現されず、そのために電極性能が大幅に低下する。なお、前記の電気的特性を持つ高分子は単独でも2種以上混合して使っても良い。

【0010】本発明で使用される前記電気的特性を持つ高分子は、溶媒可溶性のものを使用すると電極形成等の点で特に有利である。これは、電気的特性を持つ前記高分子の溶液に無機活物質微粒子を分散させた分散液、或いはこの液に更に少量のテフロン微粉や各種添加物等を分散させた液を作製し、これを集電体上に塗布・乾燥させて形成した電極が極めて好ましいからである。該電極は、均質で強固な上に加熱・加圧で形成される電極より緻密に形成されるから、小容量で高出力の二次電池を得ることが出来る。また、該電極では無機活物質が前記高分子に均質に包括されているために、過充電や過放電を行っても無機活物質が前記高分子に保護され、容量低下等の問題を起こさない。電極形成に使われる前記高分子のうち、特に電極材料に好適なものは、窒素を含む高分子であり、該高分子は電池を形成している電解質がドープされている際に $10^{-1} \text{ S/cm}^1$ 以上の電気伝導度を示し、電解質イオンの拡散性にも優れている。特にポリアニリンは、重量当り電気容量が比較的大きく比較的安定に充放電を行うことができるから、本発明の電極形成用高分子として最適と言える。

【0011】また本発明においては、前記活物質(1)のマトリックス中に少なくとも一種の粒子状無機活物質〔以下、活物質(2)という〕が均質に分散されているものが好ましい。前記粒子状活物質(2)としては、放電時に100mAh/gの放電量で電位の変化が1V以下、好ましくは0.8V以下のプラトー領域の存在する活物質が好ましい。100mAh/gの放電量で1V以上の電位が変化する活物質では作製される電池の放電電圧範囲が、大きすぎ実用的でない。具体的には、V、Co、Mn、Ni等の遷移金属の酸化物あるいは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示することができ、電解液が安定な電極電位、電圧平坦性、エネルギー密度を考慮すると結晶性バナジウム酸化物が好ましく、特に、五酸化バナジウムが好ましい。その理由は、結晶性五酸化バナジウムの放電曲線の電位平坦部が、上記導電性高分子のアニオン挿入、脱離に伴う電極電位に比較的近いところにあることによる。ただ、五酸化バナジウムは導電性が悪く、その周囲を活物質(1)で被覆し、その導電性を良くしてもその粒子径が大きければイオンの粒子内拡散が律速となり、電圧降下の影響が無視できなくなる。

【0012】活物質(1)と(2)の複合方法としては、①活物質(1)および(2)を適量採取し、十分混合する方法、②活物質(1)が溶解あるいは一部溶解する溶媒中で活物質(1)と(2)を充分混合する方法、③活物質(2)の存在下で活物質(1)を化学的あるいは電気化学的に製造することにより複合する方法などが好ましく用いられる。特に基板上に高密度で膜を得るためには、②が最も望ましく、塗料溶液を塗布することにより均一に活物質が均一分散された膜が得られる。電極活物質用の前記活物質(2)は、該化合物と共に電極を構成する前記活物質(1)と良く密着するように平均粒径10μm以下、好ましくは3μm以下で、最大粒径30μm以下、好ましくは10μm以下にするのが良い。微粒化すると高分子と良く密着する上に、電極を塗布液で形成する際には液が均質となって均質な膜が得られるから、集電体から電極が脱落等のトラブルが防止されるし、電極反応の際に無機化合物中への電解質イオンの拡散速度が低下する等のトラブルも防止される。以上に詳記した活物質(2)は、電極全重量の70~95%となる量を添加すればよい。活物質(2)の添加量が95重量%を越えると、電極の結着能が不足して電極の形成が困難になり、70重量%より少ないとエネルギー密度の低い高分子が多くなるために全体のエネルギー密度が低下する。

【0013】本発明の電極は正極としても負極としても使用可能であるが、一般的には正極とする場合が多く、負極には金属リチウムを使う場合が多い。そして該電極を正極とする際には二次電池の正極に添加される公知の添加剤を加えることができる。すなわち、必要に応じて

アセチレンブラック、アニリンブラック、活性炭粉末、グラファイト粉末等の導電性炭素粉末；ポリアクリロニトリル、ピッチ、セルロース、フェノール樹脂等から形成される炭素体の粉末；Ti、Sn、In等の金属で構成される酸化物微粉末；ステンレスやニッケル等の金属の粉末又は繊維状物；等を導電助剤として加えることができる。同様に、該電極を負極にする場合も前記と同一の導電助剤等の公知添加剤を加えることができる。

【0014】前記のように本発明の電極は塗膜状に形成するのが好ましく、ポリアニリンなどの高分子をポリアルキルチオフェン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランなどの極性非水溶媒に溶解し、この液に無機活物質等の微粉末を良く分散させて分散液を作製してから、これを任意の基板上、好ましく集電体基板上にワイヤーバーやブレードコーターなどで塗布するか、或いはスプレー法で塗布後に乾燥して形成すれば良い。この場合、塗布液中の固形分重量は溶媒重量の20%以上とするのが望ましく、塗布液粘度は1000cP以上で10000cP以下とするのが良い。粘度が1000cPより低いと無機活物質等の固形分が溶液中で沈降し易く、粘度が10000cPを越えると高粘度のために塗布が困難になる。また、固形分の分散にはボールミルやバレンミル等が使用される。なお、高分子としてポリアニリンを使用する場合は、液中濃度を8~15重量%にすると特に好結果が得られる。

【0015】上記の塗布液は、導電性高分子の変質を防ぐために不活性ガス雰囲気中で作製及び塗布作業を行うのが望ましい。塗布厚は、乾燥厚で10μm以上、好ましくは20~100μmとするのが良い。このようにして形成された電極は、密度1.8g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは2.2g/cm<sup>3</sup>以上のものである。本発明の二次電池は、正極と負極と電解液の他、セパレーター、集電体及び隔壁等の部材で構成される。そして、正極には本発明の電極が使用され、負極には本発明の電極のほか、金属リチウムやリチウムを層間に取り込むことのできる種々の物質、例えば黒鉛化した炭素体等のインターカレーション型物質等が使用される。また、電解液とセパレーターの代りに固体電解質を使っても良い。セパレーターは、電解質溶液のイオン移動に低抵抗で溶液保持性に優れたものが良く、ガラス繊維フィルター；ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の高分子で形成されるポアフィルターや不織布；ガラス繊維と前記高分子からなる不織布；等が好ましく用いられる。

【0016】電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解した液であり、該有機溶媒はリチウム塩を良く溶解し、電極構成物質やリチウム塩等と反応しなければ良いが、比較的極性の大きい溶媒が好ましい。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ベンゾニトリ

ル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、ジオキサラン、トリエチルホスファイト、トリエチルホスフェート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレングリコール、スルホラン、ジクロロエタン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチルカーボネート等の有機溶媒の1種または2種以上の混合液が挙げられる。電解質として好適なリチウム塩を具体的に示すと  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$  などを例示することができるが、これ等に限定されるものではない。なお、これらのリチウム塩は単独でも2種以上混合して使っても良い。

【0017】本発明の二次電池に電解液を使う場合は、液漏れ防止に十分な注意が必要である。また、セパレーターにはあらかじめ電解液を含ませて使うのが望ましい。これらの煩雑さを避けるために、本発明では固体電解質を使うのが好ましく、固体電解質を使うと正負極間の間隔を一定に保つ等の点でも有利である。本発明の二次電池用に好適な固体電解質を具体的に示すと、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}$  (37wt%) -  $\text{P}_2\text{S}_5$  (18wt%) などの無機化合物複合体；ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等のポリマーマトリックス中に  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  等のリチウム塩を溶解した複合体；またはこれらのゲル架橋体などであるが、これらに限定されるものではない。なお、固体電解質は単独で使っても良いが、電流密度の均一化や短絡防止などの点からセパレーターと複合して使用するのが望ましい。

【0018】本発明の二次電池では、ニッケル、チタン、銅、ステンレス鋼、アルミニウム等を金属フィルム集電体とし、該集電体フィルムを基板としてこの上に電極をフィルム状に形成されるのが望ましく、特にアルミニウムは安価・軽量で展延性や導電性も高いから、前記集電体フィルムの材料として最適である。本発明の電池に使われる隔壁（フレーム）は、絶縁体で電池要素と反応性がなく集電体や外装と接着可能なものが良い。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル等の樹脂層と接着層で構成されているものが良く、接着層には変性ポリエチレンや変性ポリプロピレン等の熱融着性樹脂、或いはエポキシ系やアクリル系等の接着剤が使われる。特に、樹脂層としてポリエチレン又はポリプロピレンを使用し、接着層に変性ポリエチレン又は変性ポリプロピレンを使用すると、集電体との接着性や安定性等の点から最適である。

【0019】以下、本発明の具体的実施態様を示す。但し、以下の具体的実施態様は、本発明の実施態様の1例であって、これら実施態様によって本発明が限定されるものではない。

1. 少なくとも1種類の活物質(1)を有する電池用電極において、前記活物質(1)が可塑剤を含有するものであることを特徴とする二次電池用電極。

2. 前記1の二次電池用電極において、活物質(1)がポリアニリンである二次電池用電極。

3. 前記1または2の二次電池用電極において、活物質(1)のマトリックス中に少なくとも1種の粒子状活物質(2)が均質に分散されている二次電池用電極。

4. 前記3の二次電池用電極において、活物質(2)が電極全重量の70~95%である二次電池用電極。

5. 前記4の二次電池用電極において、活物質(2)が平均粒径10μm以下、好ましくは3μm以下、最大粒径30μm以下、好ましくは10μm以下の微粒状物である二次電池用電極。

6. 前記3, 4または5の二次電池用電極において、活物質(2)がV, Co, Mn, Ni等の遷移金属の酸化物あるいは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物である二次電池用電極。

7. 前記6の二次電池用電極において、活物質(2)が五酸化バナジウムである二次電池用電極。

8. 前記3, 4, 5, 6または7の二次電池用電極において、活物質(1)が溶解あるいは少なくとも一部溶解する溶媒中で活物質(1)と(2)を複合化したものである二次電池用電極。

9. 前記1, 2, 3, 4, 5, 6, 7または8の二次電池用電極において、可塑剤が高分子材料を可塑化することができ、かつ電極反応によって容易に酸化還元を受け難いものである二次電池用電極。

10. 前記9の二次電池用電極において、可塑剤が沸点200℃以上、蒸気圧5mmHg(85℃)以下である有機溶媒である二次電池用電極。

11. 前記9または10の二次電池用電極において、フタル酸ジフチル(DBP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DnOP)、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOOP)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOA)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOS)およびセバシン酸ジブチルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の可塑剤である二次電池用電極。

12. 前記3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10または11の二次電池用電極において、可塑剤の含有量が活物質(1)に対し0.1~5重量%である二次電池用電極。

13. 前記1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11または12の二次電池用電極を正極として用いた二次電池。

【0020】

【実施例】次に本発明を実施例及び比較例によってより具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0021】実施例1

50 化学重合法で作製したポリアニリン粉末をN-メチルピ

ロリドンに溶解し、ポリアニリンを 13 重量%含有する溶液を調整した。この液に平均粒径  $5\mu\text{m}$  の微粉末の  $\text{V}_2\text{O}_5$  微粉末をポリアニリン： $\text{V}_2\text{O}_5$  = 3 : 7 (重量比) となるように添加した。該分散液に DBP をポリアニリン固形分重量の 1 % となる様に添加し、正極形成用均質分散液 a を作製した。一方、外径  $140 \times 140\text{mm}$ 、厚さ  $30\mu\text{m}$  のアルミ箔 1 の上に、外径  $140 \times 140\text{mm}$ 、内径  $130 \times 130\text{mm}$ 、厚さ  $350\mu\text{m}$  のポリプロピレン製隔壁 2 を熱融着法で接着した。そして、隔壁 2 で仕切られたアルミ箔 1 の上に、前記正極形成用均質分散液 a を厚みが  $100\mu\text{m}$  になるように均質に塗布してから  $100^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥させて正極部材 3 を作製した。該正極部材の作製手順を図で示すと図 1 のとおりである。

【0022】次に容量比 7 : 3 のプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合液 1 リットルに 3 モルの  $\text{LiBF}_4$  を溶解した液 80 重量%、エトキシジエチレングリコールアクリレート 19.2 重量%及びベンゾインイソプロピルエーテル 0.8 重量%よりなる高分子固体電解質形成液 b を調製した。この液を厚さ  $25\mu\text{m}$  のポリプロピレン製ポアフィルター (商品名：セルガード) に浸透させ、これを正極部材 3 に積層してから高圧水銀灯の紫外光を照射し、ゲル化した固体電解質を積層した正極部材 4 を得た。一方、外径  $140 \times 140\text{mm}$ 、厚さ  $30\mu\text{m}$  の銅板製集電体 5 の上に市販の導電性接着剤で外径  $130 \times 130\text{mm}$ 、厚さ  $100\mu\text{m}$  の金属リチウム製負極 6 を張り合せ、該負極の上に高分子固体電解質形成液 b を塗布してから高圧水銀灯の紫外光を照射

し、金属リチウムの上に高分子の固体電解質を積層した負極部材 7 を得た。該部材は集電体 5 の上に負極 6 を積層し、その上に高分子固体電解質を積層した部材である。

【0023】次に、図 2 に示すように部材 4 と部材 7 とを圧着して高分子固体電解質同士を張り合せ、隔壁 2 を集電体 5 と熱融着して封止し、外径  $140\text{mm} \times 140\text{mm}$ 、厚さ約  $0.4\text{mm}$  のシート状薄型電池を作製した。この電池を出力電圧が  $4.2\text{V}$  になる容量まで充電後、電流値  $50\text{mA}$  で出力電圧が  $2.5\text{V}$  になる容量まで放電した。前記の評価試験を繰り返して各種の電池評価を行った結果を表 1 に示す。なお、表 1 に示した初期容量は 5 サイクル目のデータである。以上のほか、電池の折り曲げ (5 回) 試験も行った結果を表 1 に示す。

#### 【0024】実施例 2

DBP の代りに DOA を用いた以外は実施例 1 と同様にして厚さ約  $0.4\text{mm}$  のシート状薄型電池を作製した。該電池の評価試験の結果を表 1 に示す。

#### 【0025】実施例 3

DBP の代りにセバシン酸ジブチルを用いた以外は実施例 1 と同様にして、厚さ約  $0.4\text{mm}$  のシート状薄型電池を作製した。該電池の評価試験の結果を表 1 に示す。

#### 【0026】比較例 1

DBP を添加せず正極を塗布・乾燥させた以外は実施例 1 と同様にして、厚さ約  $0.4\text{mm}$  のシート状薄型電池を作製した。該電池の評価試験の結果を表 2 に示す。

#### 【0027】

#### 【表 1】

| 実 施 例                           |                  | 1    | 2    | 3    |
|---------------------------------|------------------|------|------|------|
| 初期放電容量<br>(5 サイクル後)             | 平均解放電圧 (v)       | 3.4  | 3.4  | 3.3  |
|                                 | Ah 容量 (mAh/cell) | 175  | 160  | 155  |
|                                 | Wh 容量 (mWh/cell) | 595  | 544  | 511  |
| サイクル特性                          |                  | 200< | 200< | 200< |
| 折り曲げ試験後の<br>初期放電容量<br>(5 サイクル後) | 平均開放電圧 (v)       | 3.4  | 3.4  | 3.3  |
|                                 | Ah 容量 (mAh/cell) | 170  | 160  | 152  |
|                                 | Wh 容量 (mWh/cell) | 578  | 544  | 501  |

【0028】

【表 2】



| 比 較 例                          |                   | 1       |
|--------------------------------|-------------------|---------|
| 初期放電容量<br>(5サイクル後)             | 平均解放電圧 (v)        | 3. 4    |
|                                | A h 容量 (mAh/cell) | 1 7 5   |
|                                | W h 容量 (mWh/cell) | 5 9 5   |
| サイクル特性                         |                   | 2 0 0 < |
| 折り曲げ試験後の<br>初期放電容量<br>(5サイクル後) | 平均開放電圧 (v)        | 3. 3    |
|                                | A h 容量 (mAh/cell) | 5 3     |
|                                | W h 容量 (mWh/cell) | 1 7 5   |

【 0 0 2 9 】

【効果】

- 請求項 1、3、4、5 および 6 の発明について  
活物質 (1) に活物質 (1) を可塑化することのできる可塑剤、特に電極反応によって容易に酸化還元を受け難いもの、あるいは沸点 200℃以上、蒸気圧 5 mmHg (85℃) 以下である有機溶媒である可塑剤を配合することにより、フレキシブルで基板との密着性の高い二次電池用電極を得ることができた。
- 請求項 2 の発明について  
活物質 (1) に粒子状活物質 (2) を均質に分散させることにより、エネルギー密度が高く、サイクル特性の優れた二次電池用電極を得ることができた。
- 請求項 7 の発明について  
高強度でフレキシブル、かつ高エネルギー密度の二次電

池を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

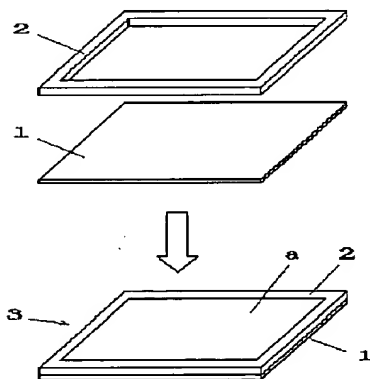
20 【図 1】正極部材の作製手順を示す説明図である。

【図 2】図 1 に示した正極部材を使って薄型電池を作製する手順を示す説明図である。

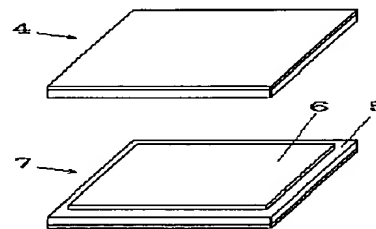
【符号の説明】

- a 正極形成用分散液
- b 高分子固体電解質形成液
- 1 アルミ箔
- 2 隔壁
- 3 正極部材
- 4 固体電解質を積層した正極部材
- 5 集電体
- 6 負極
- 7 固体電解質を積層した負極部材

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 加幡 利幸  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内